

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/103931 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/50, 35/00, C03C 10/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006922
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 14 日 (14.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-147221 2003 年 5 月 26 日 (26.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市天神二丁目 2 番 1 0 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 隆裕 (TAKADA, Takahiro) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市天神二丁目 2 番 1 0 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/103931 A1

(54) Title: PORCELAIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 磁器組成物

(57) Abstract: A porcelain composition which is a glass composition wherein a filler composed of at least one of Al_2O_3 and TiO_2 is contained is characterized in that when the molar quantity of oxide Ln_2O_3 of rare earth element Ln is "a", the molar quantity of boron oxide B_2O_3 is "b" and $a + b = 1$ mole, "a" is within the range of 0.15-0.55 mole, "b" is within the range of 0.45-0.85 mole, oxide RO of an alkaline earth metal element R is within the range of 0.01-0.2 mole and the filler is within the range of 0.1-0.4 mole.

(57) 要約: Al_2O_3 および TiO_2 の少なくとも一方からなるフィラーをガラス組成物中に含有させた磁器組成物であって、磁器組成物の組成は、希土類元素 Ln の酸化物 Ln_2O_3 のモル量を a、酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b とし、 $a + b = 1$ モルとしたとき、a が 0.15 ~ 0.55 モルであり、b が 0.45 ~ 0.85 モルであって、アルカリ土類金属元素 R の酸化物 RO が 0.01 ~ 0.2 モルであり、フィラーが 0.1 ~ 0.4 モルであることを特徴とする磁器組成物。

明細書 **AP20** Rec'd PCT/PTO 23 NOV 2005

磁器組成物

5 技術分野

本発明は磁器組成物に関し、特に高周波帯域の信号の伝播に利用される多層基板の材料などに用いられる磁器組成物に関する。

背景技術

10 近年、情報の高速大量通信および移動体通信の発達に伴い、集積回路が形成された多層基板などについて、小型化や高密度化の検討だけでなく、周波数がたとえば数十MHzから数百GHz程度までの高周波帯域の信号の利用が検討されている。そこで、このような多層基板に用いられる磁器組成物に対しても、その高周波帯域の信号の利用に適合した（高周波帯域用）材料が要望されている。

15 従来、高周波帯域用の磁器組成物としては、主に Al_2O_3 （アルミナ）が用いられていた。そして、集積回路の高密度化が進むにつれて、未焼成の Al_2O_3 からなるグリーンシート上に金属配線の内容を含む導体ペーストを印刷したものを複数枚積層し、これを一括して焼成することによって、集積回路を含む多層基板を形成する方法が発達してきた。ここで、 Al_2O_3 の焼結温度は1500～1600℃と高温であるため、集積回路の金属配線の材料としては、このような高温に耐えることができるタングステンやモリブデンなどの高融点金属を用いる必要があった。

25 しかしながら、この多層基板においては、その焼成温度が高温であるため多量のエネルギーが必要となり、製造コストが高くなるという問題があった。また、 Al_2O_3 の熱膨張係数が集積回路中のシリコンチップなどのICチップよりも大きいため、この多層基板の使用温度によっては多層基板にクラックが生じてしまうという問題もあった。また、 Al_2O_3 の比誘電率が大きいため、集積回路中における信号伝播速度が遅いという問題もあった。さらに、タングステンやモリブデンなどの高融点金属は、金属配線の材料として好適なCuやAgよりも比抵抗が

大きいため、金属配線自体の抵抗による導体損失が大きいという問題もあった。

そこで、このような多層基板の材料として、ガラス組成物中にフィラーを含有させた磁器組成物が種々開発されている。この磁器組成物を用いた多層基板においては、 Al_2O_3 を用いた場合と比べて焼成温度を低くすることができるため、
5 比抵抗の小さいCuやAgなどの金属配線の材料と一括して焼成することが可能となる。また、ガラス組成物にフィラーを含有させることによって、この磁器組成物の形状変化を小さくすることができ、磁器組成物の強度も向上させることができる。

このような磁器組成物の一例として、たとえば特公平3-53269号公報には、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$ 系のガラス組成物にフィラーとして Al_2O_3 を50~35質量%を含有させた混合物を800~1000℃で焼成したものが開示されている。また、特許第3277169号公報には、50~67モル%の B_2O_3 と、2~3モル%のアルカリ金属元素の酸化物と、20~50モル%のアルカリ土類金属元素の酸化物と、2~15モル%の希土類元素の酸化物とを含むガラス組成物中にフィラーとして0~10モル%の Al_2O_3 を含有させた磁器組成物が開示されている。さらに、特開平9-315855号公報には、希土類元素の酸化物、 Al_2O_3 、 CaO および TiO_2 を含有し、これらの酸化物の組成比が所定の範囲に規定された磁器組成物が開示されている。
15

このような高周波帯域用の磁器組成物に要求される性能としては、高周波帯域における誘電損失 $\tan \delta$ が小さいことおよび共振周波数の温度係数 τ_f の絶対値が小さいことが挙げられる。
20

すなわち、高周波帯域の信号伝播における損失は少ないほど良いため、高周波帯域における磁器組成物の誘電損失 $\tan \delta$ がより小さいこと、すなわちQ値($=1/\tan \delta$)がより大きいことが望ましい。さらに、温度変化があった場合でも、磁器組成物を誘電体として安定して機能させるためには、共振周波数の温度特性 τ_f の絶対値がより小さいこと、すなわち共振周波数の温度依存性がより低いことが望ましい。
25

発明の開示

上記事情に鑑みて、本発明の目的は、低温で焼成することができ、高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度依存性が低い磁器組成物を提供することにある。

5 本発明は、 Al_2O_3 および TiO_2 の少なくとも一方からなるフィラーをガラス組成物中に含有させた磁器組成物であって、磁器組成物の組成は、希土類元素 L_n の酸化物 L_nO_3 のモル量を a 、酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b とし、 $a + b = 1$ モルとしたとき、 a が $0.15 \sim 0.55$ モルであり、 b が $0.45 \sim 0.85$ モルであって、アルカリ土類金属元素 R の酸化物 RO が $0.01 \sim 0.2$ モルであり、フィラーが $0.1 \sim 0.4$ モルである磁器組成物である。

10 ここで、本発明の磁器組成物においては、希土類元素 L_n の酸化物 L_nO_3 のモル量を a とし、酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b として、 $a + b = 1$ モルとしたとき、酸化タングステン WO_3 が 0.05 モル以下含有されていることが好ましい。

また、本発明の磁器組成物においては、希土類元素 L_n の酸化物 L_nO_3 のモル量を a とし、酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b として、 $a + b = 1$ モルとしたとき、アルカリ金属元素 M の酸化物 M_2O が $0.0005 \sim 0.002$ モル含有されていることが好ましい。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、低温で焼成することができ、高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度依存性が低い磁器組成物を得ることを目的として、その組成について種々検討を行なった。

20

このような磁器組成物としては、ガラス組成物中に無機酸化物からなるフィラーを含有させたものが最も適していると考えられる。磁器組成物の内部組織は、フィラーの各粒子の間隙がガラス組成物で網目状に充填された形態となっている。

25 フィラーとして用いられる材料はある程度限定されるので、より性能を向上させるためには、ガラス組成物の特性を向上させる必要がある。

そこで、まずガラス組成物として用いる材料について、ガラス組成物の焼成温度、フィラーとの整合性、比誘電率、高周波帯域における誘電損失および共振周波数の温度依存性などを調査した。これらのうち誘電特性については、焼成後の

円柱状の試験片による両端短絡型誘電体共振器法（ハッキ・コールマン法）を用いて測定した。

一般に、誘電損失の大小はQ値の大小から判断され、このQ値は共振の強さにより求められる。ただし、Q値は周波数依存性があり周波数に比例して低下する。

- 5 一方、共振周波数は試験片の形状や誘電率により変化するので、磁器組成物の誘電損失を共振周波数 f_o とQの積 $f_o Q$ 値の大小により相対評価することにした。

種々のガラス組成物を調査した結果、希土類元素（Lnとして表す）の酸化物 Ln_2O_3 と酸化ボロン B_2O_3 とを混合して得られる結晶を多く含むガラス組成物が、特に誘電損失が小さいことが見出された。このガラス組成物には、その組成
10 比により $LnBO_3$ 、 LnB_3O_6 、 Ln_3BO_3 または $Ln_4B_2O_9$ などの結晶が現れるが、これらの結晶相が誘電損失を小さくしていると推定される。

しかし、 Ln_2O_3 と B_2O_3 の二成分の混合のみからなるガラス組成物において誘電損失の小さい組成にしようとした場合には熔融温度が上昇し、緻密な焼結体を得るために必要な焼成温度が高くなってしまう。そこで、適量のアルカリ土類金属元素Rの酸化物RO（RはMg、Ca、SrまたはBaのうちの1種類以上を示す）をこの Ln_2O_3 と B_2O_3 との組成に加えれば、誘電損失に大きな影響を与えることなく焼成温度を低下できることがわかった。

ここで、この磁器組成物の性能目標を、10GHz前後における $f_o Q$ 値（ f_o [GHz] \times Q）が15000以上であること、共振周波数の温度変化が小さいこと、そして同時焼成により多層基板とする場合の金属配線の材料として導電性の良好なAgまたはCuを用いるため1000℃以下の低温で焼成できることに
20 して、さらに磁器組成物の組成の検討を進めた。共振周波数の温度変化が小さいことは、集積回路の安定動作のために重要であり、温度を変化させて共振周波数を測定し、温度変化に対する共振周波数の変化率（温度特性 τ_f ）で評価した。この共振周波数の温度特性 τ_f の目標は、 $\pm 50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内（ $-50 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \tau_f \leq +50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ）とした。

また、酸化タングステン WO_3 を含有させた場合には、焼成温度の低下に有効であることが見出された。また、 WO_3 の含有量が多すぎる場合には、温度による共振周波数の変化をマイナス側にシフトさせる傾向があることも見出された。

また、アルカリ金属元素M (MはLi、NaまたはKのうちの1種類以上を示す) の酸化物 M_2O を少量含有させた場合には、さらに焼成温度を低下できることも見出された。特に、 M_2O の含有は、出発原料のすべてを混合して一度の焼成で磁器組成物を製造する方法の場合に焼成温度の低下に有効に活用できる。

- 5 フィラーは、磁器組成物の強度維持および焼成時の形状維持のために重要である。ここでは、フィラーとして Al_2O_3 または TiO_2 のいずれか一方あるいは両方を含有させ、強度を要するときには Al_2O_3 が主に用いられ、誘電率を大きくしたいときには TiO_2 が主に用いられる。しかし、フィラーの含有量を多くしすぎると焼成温度を高くする必要がある、少なすぎると強度や形状が維持できなくなるため、これらの影響からフィラーの含有量の範囲が限定される。

10 以上のような検討結果に基づき、さらに磁器組成物の組成範囲の限界を明確にして本発明を完成させた。本発明の磁器組成物はガラス組成物にフィラーを含有させ、低温で焼結させたものであり、その組成の各成分量を限定した理由は次のとおりである。

- 15 本発明の磁器組成物中の希土類元素Lnの酸化物 Ln_2O_3 の含有量をaとし、酸化ボロン B_2O_3 の含有量をbとして、これら二つの成分の合計量を1モルとしたとき、aを0.15~0.55モル、bを0.45~0.85モルとする。

- 20 これらの含有量の範囲は、高周波帯域における誘電損失を小さくし、低温で焼成を行なうために必要である。このように Ln_2O_3 と B_2O_3 のそれぞれの含有量の範囲を規定した場合には、優れた誘電特性、すなわち高いfQ値が $Ln_xB_yO_z$ (x、yおよびzは、それぞれ整数値) で示される各結晶の形成によりもたらされる。すなわち、 $a+b=1$ モルとしたとき、aが0.15未満であってbが0.85を超える場合には、 $Ln_xB_yO_z$ を形成できない B_2O_3 が液相となり、ガラス相が増してしまうために誘電損失を小さくすることができない。また、 $a+b=1$ モルとしたとき、aが0.55を超えbが0.45未満である場合には焼成温度が高くなってしまい、目標とする低温の焼成では緻密な焼結体からなる磁器組成物を得ることができない。

25 なお、Lnで表わされる希土類元素の種類はいずれであってもfQ値を高くすることができるため、本発明においては希土類元素のいずれか1種類または2種

類以上を選ぶことができる。特に希土類元素としてLaおよび/またはNdを用いた場合には、他の希土類元素よりも高いfQ値を得ることができる。ただし、磁器組成物の焼成温度や誘電率は希土類元素の種類によって異なるので、希土類元素の種類を変更したり、以下に述べるアルカリ土類金属元素Rの酸化物ROの含有量を変更して適宜調整することができる。

以下に述べる各成分の含有量は、この Ln_2O_3 と B_2O_3 との合計量を1モルとしたときのモル比にて示す。

アルカリ土類金属元素Rの酸化物ROの含有量は0.01~0.2モルとする。ROの含有量が0.01モル未満である場合には焼成温度を低下することができる効果が得られず、0.2モルを超える場合には共振周波数の温度特性 τ_f が-50ppm/°Cを下回ってマイナス側に大きくなりすぎて温度依存性が高くなる。

アルカリ土類金属Rの酸化物ROとしては、MgO、CaO、SrOまたはBaOのうちのいずれか1種類または2種類以上を用いることができるが、特にCaOを用いた場合には他のアルカリ土類金属の酸化物を用いた場合よりもfQ値が高くなる傾向にある点で好ましい。

また、本発明の磁器組成物に、酸化タングステン WO_3 を含有させることが好ましい。 WO_3 を含有させた場合には、本発明の目的とする低温の焼成温度で焼結体を緻密にすることができ、fQ値も向上させることができる効果が得られる。このような効果を得るためには、 WO_3 を0.05モル以下含有させることが好ましく、0.005~0.05モル含有させることがより好ましい。 WO_3 の含有量が0.05モルよりも多い場合にはfQ値が低下し、共振周波数の温度特性 τ_f をマイナス側に大きく移行させる傾向にある。なお、 WO_3 の含有量が0.005モル未満である場合には上記の効果が得られにくい傾向にあるが、本発明においては WO_3 を含有させなくてもよい。

また、本発明の磁器組成物に、アルカリ金属元素Mの酸化物 M_2O を0.0005~0.002モル含有させることが好ましい。この場合には、さらに焼成温度を低下させることができる。一般的に、アルカリ金属イオンを含むガラス組成物はイオン誘導のための誘電損失が大きくfQ値が小さくなるとされているが、 M_2O の含有量が0.002モル以下である場合にはfQ値にほとんど影響を与えな

い傾向にある。また、その含有量が0.0005モル以上である場合には、焼成温度を低下させることができる傾向にある。

5 フィラーとして Al_2O_3 または TiO_2 のいずれか一方またはその両方を、 Ln_2O_3 と B_2O_3 との合計量1モルに対して0.1～0.4モルの範囲で含有させる。
10 フィラーの含有量が0.1モル未満である場合には、焼成時に変形が大きくなりすぎたり、焼成後の磁器組成物の強度が不十分となるおそれがある。また、フィラーの含有量が0.4モルを超える場合には、焼成温度が高くなって1000℃以下の低温での焼成が困難となる傾向にある。磁器組成物の強度を大きくする場合
15 には Al_2O_3 のみを含有させるか、または Al_2O_3 の含有比率を増加すればよい。また、磁器組成物の誘電率を高くする場合には TiO_2 のみを含有させるか、または
20 TiO_2 の含有比率を増加すればよい。

 本発明の磁器組成物の製造方法としては、主に二つの方法が用いられる。第1の方法においては、まず目的とする磁器組成物を構成する原料の粉末を用意し、
15 これらの粉末をそれぞれ所望の組成となるよう秤量する。次いで、これらの粉末をボールミルにて湿式混合した後に乾燥し、約800℃程度で仮焼した仮焼物を粉砕して粉末化する。そして、その粉末にバインダーを加えて混練した後に所望の形状に成形して成形体を形成し、この成形体を加熱してバインダーを除去した
20 後に焼成を行なうことによって本発明の磁器組成物が得られる。

 また、第2の方法においては、まずガラス組成物を構成する原料の粉末を用意
25 し、これらの粉末をそれぞれ所望の組成となるよう秤量する。次いで、これらの粉末を混合した後に1000℃以上に加熱することによって熔融し、その後急冷することによってガラスフリットを製造し、このガラスフリットを粉末化する。
 そして、フィラーも別途焼成して粉末としておき、ガラスフリット、フィラーおよびバインダーを混練した後に成形して成形体を形成し、この成形体からバイン
30 ダーを除去した後に焼成を行なうことによって本発明の磁器組成物が得られる。
 この第2の方法の場合においては、フィラーである Al_2O_3 および/または TiO_2 を含むガラスフリットについて、フィラーおよびバインダーと混練混合することも可能である。

 また、上記成形体は800～1000℃という低温の焼成温度で焼成すること

ができる。焼成温度が800℃未満である場合には磁器組成物の焼結が十分に行なわれず緻密性に欠けるため、十分な強度が得られないことがある。また、本発明の磁器組成物を多層基板の材料として用いる場合に、金属配線の材料と一括して焼成を行なったときには、金属配線の材料が融点以上に加熱されて溶け出すお
5 それがあるが、1000℃以下の温度であれば金属配線の材料としてCuやAgを用いても溶け出さずに焼成することができる。ただし、金属配線の材料としてCuを用いる場合には酸化のおそれがあるので還元性雰囲気とすることが好ましく、Agを用いる場合には焼成温度を930℃までにすることが望ましい。

なお、磁器組成物を構成する上記の原料は必ずしも酸化物である必要はなく、
10 焼成後に酸化物の形で磁器組成物中に含有されていればよい。したがって、たとえばCaCO₃のような炭酸塩やBNのような窒化物などの酸化物以外の化合物を上記成分の原料として用いてもよい。また、上記成分の原料には不純物が含まれる得るが、その不純物の含有量は上記成分の原料の質量の5質量%以下であれば、単一の化合物として取り扱っても効果は変わらない。

15 また、本発明の磁器組成物を用いて、集積回路が形成された多層基板を形成する場合には、まず上記混練後の原料をシート状に成形してグリーンシートを形成し、そのグリーンシート上に金属配線の材料を含む導電ペーストを印刷する。そして、導電ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層した後に焼成する。

ここで、導電ペーストの印刷後のグリーンシートが複数積層された後の積層体の上下方向を加圧または拘束しながら焼成を行なう拘束焼成法を用いることができる。この方法によれば、焼成による収縮が上下方向すなわちZ方向のみに限られ、面方向すなわちX-Y方向は無収縮で、精度良く表面の平坦性に優れた多層
20 基板を得ることができる。

この場合、上記積層体の上下面に、磁器組成物の焼成温度では焼結しない、たとえばAl₂O₃などのグリーンシートを設置し、このグリーンシートによって積層体を加圧または拘束しながら焼成することが好ましい。この場合には、積層体の上下面に設置されたAl₂O₃のグリーンシートを容易に剥離することができ、
25 焼成後に金属配線が磁器組成物に十分密着して導通不良を起こさないことが重要であるが、本発明の磁器組成物について、このような方法が適用できるか検討を

行なった結果、この方法が問題なく適用できることが確認された。

(実施例)

まず、磁器組成物の組成が表 1～5 に示す組成となるように各成分の原料粉末を適宜秤量した。ここで、原料粉末としてはすべて酸化物が用いられた。そして、
5 これらの原料粉末に純水を加え、ジルコニアボールを用いたボールミルにて 20 時間湿式混合した。

次いで、この混合物を乾燥した後に 700℃で 2 時間仮焼した。そして、その仮焼物を粉砕することによって仮焼粉を得た。この仮焼粉にバインダーとして 10 質量%の PVA 水溶液を添加し、混練造粒した後に直径 15 mm、高さ 7.5 mm にプレス成形した。ただし、表 3 の試験番号 60、61 および 62 の試料については、フィラーを除く原料を 1300℃に加熱して熔融した後に急冷してガラスフリットを形成し、これにフィラーを所定量混合し、さらにバインダーとして 10 質量%の PVA 水溶液を添加し、混練造粒して直径 15 mm、高さ 7.5 mm にプレス成形した。
10

各試料としては、これらのプレス成形された成形体を用い、あらかじめ 800～1250℃の温度範囲で試験的に焼成して得られた焼結体が十分に緻密化しているときの温度を選定し、その選定された温度をそれぞれ焼成温度として試料の焼成を行なった。なお、試料の焼成は、大気中にて 500～600℃で加熱してバインダーを除去した後の試料について行なわれた。また、試料の焼成は、上記
15 のようにして選定された焼成温度で 2 時間加熱することにより行なわれた。

得られた円柱状焼結体は、セッター面を研磨し平滑にしてから両端短絡形誘電体共振器法により、比誘電率 ϵ_r および Q 値 ($Q = 1 / \tan \delta$) を測定した。誘電損失は測定共振周波数 f_0 により変化するので、周波数に影響されず被測定材で一定の値になるとされる f_0 と Q との積である $f_0 Q$ 値で誘電損失の大小を評価した。共振周波数の温度特性 τ_f は、25℃における共振周波数 f_0 を基準として温度を変化させたときの共振周波数の変化率から求めた。これらの測定結果を合わせて表 1～5 に示す。
20
25

表 1

試験 番号	磁器組成物の組成 (モル比)						焼成 温度 (℃)	磁器組成物の特性				備考
	Ln ₂ O ₃ (Ln:希土類 元素)	B ₂ O ₃	RO (R:7价リチウム 金属元素)	WO ₃	M ₂ O (M:7价リチウム 金属元素)	ファイバー ([Al ₂ O ₃] または[TiO ₂])		比誘 電率 ε _r	fQ (GHz)	温度特性 τ _f (ppm/℃)	共振 周波数 f ₀ (GHz)	
1	La ₂ O ₃ : 0.1000	0.9000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	800	9.1	7500	-41	13.5	比較例
2	La ₂ O ₃ : 0.1500	0.8500	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	825	9.5	16500	-36	13.2	本発明例
3	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.1	15600	-35	13.0	〃
4	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.0	16000	-20	12.0	〃
5	La ₂ O ₃ : 0.4000	0.6000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	11.0	17500	-15	12.9	〃
6	La ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	950	11.5	21000	-17	12.7	〃
7	La ₂ O ₃ : 0.6000	0.4000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1200	11.8	10200	-25	12.4	比較例
8	La ₂ O ₃ : 0.6667	0.3333	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1250	10.3	15000	-20	13.5	〃
9	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	〃	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1150	11.8	17000	-25	12.0	〃
10	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.0100	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1000	11.5	17500	-30	11.7	本発明例
11	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	950	11.7	17200	-37	11.2	〃
12	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.2000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	11.4	16800	-42	11.4	〃
13	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.2500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	950	10.2	15800	-73	13.1	比較例
14	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	11.8	16800	-31	11.4	本発明例
15	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	10.0	17200	-31	12.7	〃
16	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0300	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.2	18500	-35	12.4	〃
17	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0500	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.1	17500	-39	12.8	〃
18	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0700	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	9.8	7200	-59	13.1	比較例
19	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.1000	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	9.8	4300	-70	13.1	〃
20	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.1000	850	9.2	17400	-32	12.2	本発明例
21	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.3000	900	9.1	18000	-37	13.0	〃
22	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.4000	950	8.5	18100	-38	13.9	〃
23	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.5500	1100	7.8	12000	-29	14.0	比較例
24	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.6000	1150	7.1	9500	-13	14.1	〃
25	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	TiO ₂ : 0.1000	910	10.0	16500	-31	12.1	本発明例

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 2

試 験 番 号	磁器組成物の組成 (±#比)					焼成 温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	Ln_2O_3 (Ln:希土類 元素)	B_2O_3	RO (R:7価希土類 金属元素)	WO_3	M_2O (M:7価希 金属元素)	747- ($[\text{Al}_2\text{O}_3]$ または $[\text{TiO}_2]$)	比誘 電率 ϵ_r	fQ (GHz)	温度特性 τ_f (ppm/°C)	共振 周波数 f_0 (GHz)	
26	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	0	TiO_2 : 0.3000	12.1	17200	-25	12.4	本発明例
27	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	0	TiO_2 : 0.4000	14.1	15000	-20	11.8	"
28	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	0	TiO_2 : *0.5000	14.3	9300	-25	11.1	比較例
29	Nd_2O_3 : *0.1000	*0.9000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	9.3	7200	-36	13.8	"
30	Nd_2O_3 : 0.1500	0.8500	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	10.2	16800	-39	12.4	本発明例
31	Nd_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	10.8	17500	-30	12.1	"
32	Nd_2O_3 : 0.3300	0.6700	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.0	16000	-25	11.0	"
33	Nd_2O_3 : 0.4000	0.6000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	12.0	18000	-20	11.2	"
34	Nd_2O_3 : 0.5000	0.5000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.8	17500	-15	11.5	"
35	Nd_2O_3 : 0.5500	0.4500	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.5	15200	-14	11.7	"
36	Nd_2O_3 : *0.6000	*0.4000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	10.1	11300	-21	10.9	比較例
37	La_2O_3 : 0.1000	0.8000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	10.5	17500	-30	12.2	本発明例
	Nd_2O_3 : 0.1000										
38	La_2O_3 : 0.2000	0.6000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.8	18000	-18	11.9	"
	Nd_2O_3 : 0.2000										
39	La_2O_3 : 0.3000	0.5000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.7	17000	-14	11.6	"
	Nd_2O_3 : 0.2000										
40	La_2O_3 : 0.3000	0.5000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.8	18000	-13	11.5	"
	Nd_2O_3 : 0.2000										
41	La_2O_3 : *0.3000	*0.4000	CaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	9.8	6300	-21	14.3	比較例
	Nd_2O_3 : *0.3000										
42	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	BaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	10.6	15600	-35	10.1	本発明例
43	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	BaO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.0	15000	-45	11.0	"
44	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	BaO : *0.2500	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	11.5	16200	-71	11.1	比較例
45	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	SrO : 0.0100	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	9.9	15000	-38	10.2	本発明例

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 3

試 験 番 号	磁器組成物の組成 (モル比)					焼成 温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	Ln_2O_3 (Ln:希土類 元素)	B_2O_3	RO (R:7val土類 金属元素)	WO_3	M_2O (M:7val 金属元素)		fQ (GHz)	温度特性 τ_f (ppm/°C)	共振 電率 ϵ_r	共振 周波数 f_0 (GHz)	
46	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	SrO : 0.1000	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	15000	-35	10.2	10.2	本発明例
47	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	SrO : 0.2500	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	12500	-70	10.8	10.2	比較例
48	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.0500 BaO : 0.0100	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	15200	-45	11.0	10.2	本発明例
49	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000 BaO : 0.0500	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	15000	-38	11.5	9.8	"
50	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000 SrO : 0.0500	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	15000	-35	10.2	10.0	"
51	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	BaO : 0.1000 SrO : 0.0500	0	0	Al_2O_3 : 0.1500	15000	-40	11.5	10.1	"
52	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	14500	-38	11.7	9.8	"
53	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0020	Al_2O_3 : 0.1500	15500	-40	9.8	8.0	"
54	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0025	Al_2O_3 : 0.1500	800	不測	6.8	7.8	比較例
55	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	BaO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	900	-35	12.0	10.1	本発明例
56	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	SrO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	850	-39	11.0	10.5	"
57	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Na_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	850	-35	10.2	11.3	"
58	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Na_2O : 0.0020	Al_2O_3 : 0.1500	800	-36	8.0	12.1	"
59	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Na_2O : 0.0025	Al_2O_3 : 0.1500	800	不測	5.0	15.8	比較例
60	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0010 Na_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	※800	-38	8.5	11.8	本発明例
61	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Li_2O : 0.0010 K_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	※825	-40	8.8	11.6	"
62	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	K_2O : 0.0010 Na_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	※825	-38	9.0	11.3	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

※ 印はガラスフリットを作製後ファイラーと混合し焼成

表 4

試 験 番 号	磁器組成物の組成 (モル比)					焼成 温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	Ln_2O_3 (Ln: 希土類 元素)	B_2O_3	RO (R: 7価の土類 金属元素)	WO_3	M_2O (M: 7価の 金属元素)	7/7- ($[\text{Al}_2\text{O}_3]$ または $[\text{TiO}_2]$)	比誘 電率 ϵ_r	fQ (GHz)	温度特性 τ_f (ppm/°C)	共振 周波数 f_0 (GHz)	
63	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Rb_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	8.7	15000	-35	12.1	本発明例
64	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0	Cs_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	8.5	15000	-33	13.0	"
65	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	10.2	16000	-40	12.0	"
66	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0300	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	7.8	15500	-45	13.8	"
67	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0500	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	7.0	15000	-49	13.5	"
68	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	*0.0600	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	6.8	9500	-65	14.0	比較例
69	Nd_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0300	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	7.5	16000	-41	13.8	本発明例
70	Nd_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0500	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1500	6.8	15000	-48	13.3	"
71	Nd_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	*0.0600	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.2000	6.3	6300	-68	14.3	比較例
72	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1000 TiO_2 : 0.1000	11.3	16800	-33	10.8	本発明例
73	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.2000 TiO_2 : 0.1000	13.1	17200	-35	10.2	"
74	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : *0.2500 TiO_2 : *0.2500	13.8	16000	-38	10.0	比較例
75	Nd_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.0500 BaO : 0.0500	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.2000	12.1	16000	-30	10.5	本発明例
76	La_2O_3 : 0.2000 Nd_2O_3 : 0.2000	0.6000	CaO : 0.1000 BaO : 0.0500	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1000 TiO_2 : 0.1000	11.8	15800	-25	11.0	"
77	La_2O_3 : 0.1500 Nd_2O_3 : 0.1500	0.7000	CaO : 0.1000 BaO : 0.0500	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	9.5	15000	-30	12.1	"
78	La_2O_3 : 0.2000 Nd_2O_3 : 0.1333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1000	10.0	15500	-35	10.8	"
79	La_2O_3 : 0.2333 Nd_2O_3 : 0.1000	0.6667	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1000	10.5	15000	-40	11.5	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 5

試験 番号	磁器組成物の組成 (モル比)					焼成 温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	Ln_2O_3 (Ln:希土類 元素)	B_2O_3	RO (R:7価リチウム 金属元素)	WO_3	M_2O (M:7価リチウム 金属元素)		比誘 電率 ϵ_r	fQ (GHz)	温度特性 τ_f (ppm/°C)	共振 周波数 f_0 (GHz)	
80	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.0500 BaO : 0.0500	0.0100	Li_2O : 0.0010 Na_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1000	8.5	17500	-38	14.0	本発明例
81	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000 SrO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.1000	10.3	16500	-35	12.5	"
82	La_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0020	Al_2O_3 : 0.1000	10.2	16500	-36	12.5	"
83	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.2000 TiO_2 : 0.2000	11.5	17000	-30	10.5	"
84	La_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000 TiO_2 : 0.3000	10.8	7400	-35	12.2	比較例
85	Nd_2O_3 : 0.2500	0.7500	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	11.0	15000	-33	11.8	本発明例
86	Nd_2O_3 : 0.3333	0.6667	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.4000	11.2	16000	-38	11.2	"
87	Nd_2O_3 : 0.5000	0.5000	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	11.1	15800	-35	11.8	"
88	Nd_2O_3 : 0.5000	0.5000	CaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010 K_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	12.1	15000	-30	9.7	"
89	Nd_2O_3 : 0.5000	0.5000	CaO : 0.1000 BaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	11.8	16500	-40	11.5	"
90	Nd_2O_3 : 0.5000	0.5000	CaO : 0.1000 BaO : 0.1000	0.0200	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	10.5	15500	-41	12.0	"
91	La_2O_3 : 0.2500 Nd_2O_3 : 0.2500	0.5000	CaO : 0.1000 BaO : 0.1000	0.0500	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	10.3	15000	-38	11.5	"
92	La_2O_3 : 0.3000 Nd_2O_3 : 0.2500	0.4500	CaO : 0.1000 BaO : 0.1000	0.0100	Li_2O : 0.0010	Al_2O_3 : 0.3000	10.4	15500	-40	10.3	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 1 ～ 5 に示す結果からわかるように、本発明例においてはほとんどの fQ 値が 15000 (GHz) 以上であって高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度特性 τ_f が $\pm 50^\circ\text{C}/\text{ppm}$ 以内である。これは、フィラーとともに用いられるガラス組成物に Ln_2O_3 を含有させた効果が大きく作用していると考えられる。 Ln_2O_3 の含有量が少ない場合には、表 1 の試験番号 1 や表 2 の試験番号 29 の試料に示されるように fQ 値が低い。

また、本発明例においては、焼成温度が 1000°C 以下であっても fQ 値の高い十分緻密な焼結体を得られているが、これは Ln_2O_3 、 RO 、 Al_2O_3 および TiO_2 の含有量を所定の範囲に規定しているためである。このことは、本発明において規定されている含有量の範囲から外れている、試験番号 7、8、9、23、24、28、36、41、47、74 または 84 の試料のように、目標とする fQ 値が得られなかったり、あるいは焼成温度が高くなっている結果から明らかである。

RO は、焼成温度を低くする効果があるが、その含有量が多すぎると、試験番号 13、44 または 47 の試料のように共振周波数の温度特性 τ_f がマイナス側に移行しすぎる。

WO_3 や M_2O を含有させた場合には、焼成温度を低くし、その含有量を限定すれば効果的に利用できる。しかし含有量が多すぎると試験番号 18、19、54、59、68 または 71 の試料のように、 fQ 値の著しい低下や温度特性 τ_f の悪化をきたす。

産業上の利用可能性

本発明の磁器組成物は、高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度依存性が低い。また、低い焼成温度でその特性を実現させ得るので、金属配線や電極の材料として比抵抗の小さい Ag や Cu などの金属を用いることができるため導体損失も低減できる。したがって、本発明の磁器組成物は、高周波帯域用の多層基板の基板材料や電子部品の材料などの用途に好適である。

請求の範囲

1. Al_2O_3 および TiO_2 の少なくとも一方からなるフィラーをガラス組成物中に含有させた磁器組成物であって、前記磁器組成物の組成は、希土類元素 L_n の酸化物 L_nO_3 のモル量を a 、酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b とし、 $a + b = 1$ モルとしたとき、 a が $0.15 \sim 0.55$ モルであり、 b が $0.45 \sim 0.85$ モルであって、アルカリ土類金属元素 R の酸化物 RO が $0.01 \sim 0.2$ モルであり、前記フィラーが $0.1 \sim 0.4$ モルであることを特徴とする磁器組成物。
2. 前記希土類元素 L_n の酸化物 L_nO_3 のモル量を a とし、前記酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b として、 $a + b = 1$ モルとしたとき、酸化タングステン WO_3 が 0.05 モル以下含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の磁器組成物。
3. 前記希土類元素 L_n の酸化物 L_nO_3 のモル量を a とし、前記酸化ボロン B_2O_3 のモル量を b として、 $a + b = 1$ モルとしたとき、アルカリ金属元素 M の酸化物 M_2O が $0.0005 \sim 0.002$ モル含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の磁器組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/50, C04B35/00, C03C10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/00-35/58, C03C3/00-10/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN), INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-335134 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. Nos. [0017], [0018], [0034] to [0036]; tables 1, 2 & EP 0934910 A2 & US 6147019 A	1-3
A	JP 2001-510771 A (Corning Inc.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; tables 2, 3 & WO 99/05071 A1	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2004 (04.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 7 C04B35/50, C04B35/00, C03C10/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 7 C04B35/00-35/58, C03C3/00-10/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA, REGISTRY (STN), INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-335134 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1999. 12. 07, 特許請求の範囲, 第【0017】, 【0018】, 【0034】-【0036】段落, 【表1】, 【表2】 &EP 0934910 A2 &US 6147019 A	1-3
A	JP 2001-510771 A (コーニング インコーポレイテッド) 2001. 08. 07, 特許請求の範囲, 【表2】, 【表3】&WO 99/05071 A1	1-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04. 06. 2004	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 武重 竜男 4 T 9728 電話番号 03-3581-1101 内線 3463